Die thermische Reaktion zwischen Chlor und Ozon

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Adolf Hamann

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Mai 1932

Tag der Promotion: 25. Juli 1932

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Leipzig 1932

98

Referenten: Prof. Dr. M. Bodenstein
Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Diese Arbeit erschien in der „Zeitschrift für physikalische Chemie“,
Abteilung B. Band 17, Seite 293—309.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533911_0104

Einleitung.

Die thermische Reaktion zwischen Chlor und Ozon wurde zuerst eingehend von PADELT[1]) gemessen. Er führte seine Versuche mit verhältnismässig konzentriertem Ozon bei Temperaturen von 35° und 50° durch und fand, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst in schlecht reproduzierbarer Weise ansteigt, um nach Erreichung eines Höchstwertes langsam abzufallen. Er konnte die Geschwindigkeit, abgesehen vom ersten Teil, der Induktionsperiode, durch eine empirische Gleichung darstellen. Jedoch vermochte er nicht, den Reaktionsverlauf zu erklären. Dies gelang erst BODENSTEIN und SCHUMACHER[2]), die an Hand der von PADELT gemessenen Werte ein Schema aufstellten, welches es ermöglichte, die Reaktion einschliesslich des dabei auftretenden Induktionsstadiums zu berechnen, und zwar unter zahlenmässiger Festlegung der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten. Die errechneten Werte sind zum Teil nur Annäherungen, weil die zugrunde liegenden Messungen, unter anderen Gesichtspunkten ausgeführt, einzelne Zahlen nur ungenau ergaben. Es schien daher wünschenswert, die Kinetik der Dunkelreaktion zwischen Chlor und Ozon noch einmal genauer zu messen und die Untersuchungen möglichst präzise auf die Induktionsperiode auszudehnen.

Es sei gleich hier darauf hingewiesen, dass die Versuchsergebnisse in einzelnen Punkten kleine Abweichungen von den PADELTschen zeigen.

---

[1]) EMANUEL PADELT, Diss., Berlin 1925. [2]) M. BODENSTEIN, E. PADELT und H.-J. SCHUMACHER, Z. physikal. Ch. (B) 5, 209. 1929.

Apparatur.

Die Ozonzersetzung verläuft bekanntlich unter Druckanstieg, und zwar entspricht das Doppelte der Druckzunahme der zerfallenen Ozonmenge. Da bei der Reaktion zwischen Chlor und Ozon keine messbaren Mengen eines Zwischenprodukts entstehen, die Chlorkonzentration also als konstant gelten kann, wurde die Reaktion, wie schon von PADELT, allein durch Druckmessung verfolgt.

Wegen der grossen Empfindlichkeit des Ozons gegen Verunreinigungen wurde dafür gesorgt, dass die an der Reaktion beteiligten

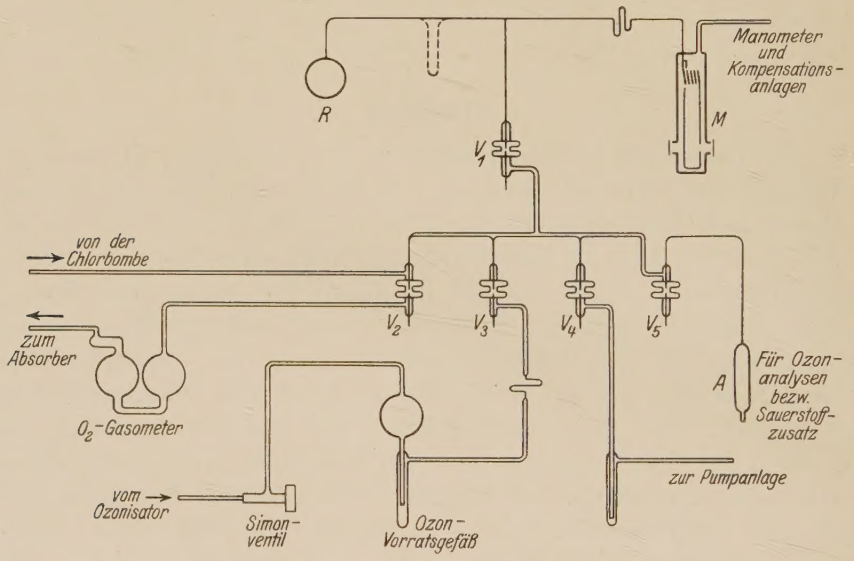

Fig. 1.

Gase möglichst nur mit Glas und Quarz in Berührung kamen. An Stelle von Hähnen wurden BODENSTEINsche Glasmembranventile[1]) benutzt; nur vor dem Ozonvorratsgefäss lag ein SIMON-Ventil mit Tombakschlauch und Platinkonus.

Das Schema der Apparatur ist in Fig. 1 wiedergegeben. Das Reaktionsgefäss R ist durch eine Kapillarleitung über ein T-Stück mit dem Glasventil V_1 und mit dem Quarzspiralmanometer M verbunden, das als Nullinstrument diente. Die Kapillare zum Quarzmanometer ist mehrere Male scharf umgebogen, um bei etwaigen

[1]) M. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 387. 1930.

Explosionen die Druckwelle zu bremsen und so die Quarzspirale zu schützen. Hinter dem Ventil V_1 liegen das Pumpventil V_4 und die Ventile V_2 und V_3, die mit den Vorratsgefässen der Reaktionsgase verbunden sind. V_3 ist ähnlich wie das Manometer durch eine scharf geknickte Kapillare geschützt. Das Ventil V_5 war bei den Versuchen mit Sauerstoffzusatz unmittelbar mit dem Sauerstoffgasometer verbunden. Bei einigen Versuchen wurde das Ozon titrimetrisch bestimmt; dann befand sich hier das Analysengefäss A, das an der Verbindungskapillaren nach Ausfrieren des Ozons abgeschmolzen werden konnte. Hinter dem Pumpventil liegen eine Ausfrierfalle, ein Kaliumhydroxydrohr zur Absorption von Chlor und Ozon und die Quecksilber- und Wasserstrahlpumpe.

Das Reaktionsgefäss befand sich während der Messungen in einem elektrisch geheizten Wasserthermostaten, der mit einem Deckel gegen Lichteintritt verschlossen war. Die Temperaturschwankungen betrugen bei $50° \pm 0{\cdot}03°$.

Das Reaktionsgefäss hatte verschiedene Formen, deren Daten in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

Nr.	Form	Volumen in cm^3	Oberfläche / Volumen	Länge in cm	Durchmesser in cm
1	Zylinder, Natronglas . .	376	0·83	9·7	7·4
2	Kugel, Natronglas . . .	1236	0·45	—	13·4
3	Zylinder, Quarz	236	0·96	12	5
4	Zwei Rohre, Glas (für Spektralaufnahme) . .	—	—	19 u. 64	2·4 u. 3

Bei einer Versuchsgruppe war ein schneller Temperaturwechsel nötig. Der Thermostat war daher auf einer Schiebebühne angeordnet, die fahrstuhlartig gehoben und gesenkt werden konnte. Die Zeit zum Wechseln der Thermostaten betrug nur 1 Minute.

Die verwendeten Gase.

Das Chlor wurde einer Bombe entnommen. Es war reinstes fraktioniertes Chlor der I. G. Farbenindustrie A.-G. und perlte dauernd in langsamem Strome durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, floss dann durch den Mantel des Ventils V_2, wo es abgezapft werden konnte, und schliesslich durch den gleichfalls mit Schwefelsäure gefüllten Gasometer in den Absorber.

Das Ozon wurde aus Sauerstoff hergestellt, der elektrolytisch aus wässeriger Kalilauge gewonnen war[1]). Er wurde durch Überleiten über erhitzten Palladiumasbest von mitgerissenem Wasserstoff, durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd vom Wasser befreit und in drei Siemens-Röhren ozonisiert. Das Ozon-Sauerstoffgemisch wurde mit flüssiger Luft kondensiert und durch Abpumpen vom Sauerstoff befreit. Das verwandte Ozon war im allgemeinen über 90 % ig.

Die Versuche und ihre Ausführung.

Bevor mit Versuchen begonnen wurde, wurde das mit Chromschwefelsäure gereinigte Reaktionsgefäss zunächst evakuiert, in einzelnen Fällen auch ausgeheizt, und dann mit Chlor von Atmosphärendruck längere Zeit stehengelassen.

Ozon hat eine kleine Eigenzersetzung, die bei den verschiedenen Versuchstemperaturen gemessen wurde. Bei Zimmertemperatur ist sie kaum merklich. Die folgenden Zahlen geben einen Überblick:

Temperatur in ° C	Zeit in Stunden	Druck-zunahme	Ozondruck in mm *Hg*
Zimmertemp.	über Nacht	0·1	56·0
35	14	4·4	110
50	5	1·5	56·1
60	13	23·5	114

Hierbei ist zu beachten, dass der katalytische Eigenzerfall des Ozons, auf dessen Konto der grösste Teil des Zerfalls kommt, durch Chlor gehemmt wird[2]).

Die Versuche wurden im allgemeinen so ausgeführt, dass der Thermostat auf die Versuchstemperatur gebracht und das darin befindliche Reaktionsgefäss mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und durch mehrfaches Spülen mit Chlor von den Restgasen des vorhergehenden Versuches befreit wurde. Dann wurden Chlor und Ozon in dieser Reihenfolge bis zu den gewünschten Drucken eingelassen. Bei den Versuchen mit sehr hohen Ozonanfangsdrucken und denen mit titrimetrischer Ozonbestimmung wurde in der Reihenfolge Ozon—Chlor gefüllt, was übrigens keinen Einfluss auf die Reaktion hat. In diesen Fällen wurde das Reaktionsgefäss vorher mit der Quecksilberpumpe ausgepumpt.

---

[1]) Riesenfeld u. Schwab, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2088. 1922. [2]) Emanuel Padelt, Diss., Berlin 1925.

Der Chlordruck konnte genau bestimmt werden, der Ozondruck wegen des stets vorhandenen wenn auch geringen Sauerstoffgehalts jedoch nur angenähert. Den genauen Wert ergab die Gesamtdruckzunahme bei vollständiger Zersetzung des Ozons. Um sie zu messen, wurde nach der letzten Ablesung der Thermostat entfernt und das Reaktionsgefäss mit einer grossen, leuchtenden Gasflamme 10 Minuten lang befächelt. Dabei erwärmte es sich auf etwa 300°. Der Druck nach Wiederannahme der Versuchstemperatur ist in den Versuchen bei $t=\infty$ angegeben.

Mit der Zeit überzieht sich die Innenfläche des Reaktionsgefässes bei dieser Behandlung mit einem hauchartigen, weissen Beschlage. Es ist dies, wie schon des öfteren beobachtet worden ist[1]), der Einwirkung des Chlors auf die Glaswand in der Hitze zuzuschreiben. Um sicher zu sein, dass der Beschlag ohne Einfluss auf die Reaktion ist, wurde das Reaktionsgefäss abgeschnitten und genau nach der von Padelt angegebenen Reinigungsmethode vorbehandelt. Dadurch wurden die Wände wieder klar. In den folgenden Versuchen wurde dann die Endkonzentration des Ozons nicht durch Erhitzen, sondern durch Titrieren bestimmt.

Hierzu wurden Reaktions- und Analysengefäss mit der Diffusionspumpe evakuiert und das Reaktionsgefäss mit Ozon gefüllt; dann wurde der Leitungsteil zwischen V_1 und den übrigen Ventilen ausgepumpt und durch Öffnen von V_1 und V_5 das Ozon in das Analysengefäss gelassen. Auf diese Weise war der Gehalt an Sauerstoff in beiden Gefässen gleich gross. Beim Einfüllen des Ozons musste nämlich immer der ganze Ozonvorrat verdampft werden. Dabei verflüchtigt sich der Sauerstoff zuerst, und die Verbindungsrohre zwischen dem Ozongefäss und dem Ventil V_3 enthalten daher mehr davon als das Gasgemisch in der Ozonkugel. Füllt man nun Reaktions- und Analysengefäss gleichzeitig, so kann sich wegen der verschiedenen Strömungsgeschwindigkeit das Gasgemisch ungleichmässig auf die beiden Gefässe verteilen. Dies verhindert die oben beschriebene Füllmethode.

Die Titration wurde mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat ausgeführt[2]). Nach dem Abschmelzen des Analysengefässes wurde das ausgefrorene Ozon durch Entfernen der flüssigen Luft verdampft und die Kapillare unter doppelt normaler Kaliumjodidlösung abgesprengt.

---

[1]) H.-J. Schumacher und G. Stieger, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 369. 1930.
[2]) F. P. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, S. 574. 1923.

Letztere dringt in das Gefäss ein, wobei sie sich bräunt und der Raum oberhalb der Flüssigkeit sich mit weissen Nebeln füllt. Nach $^1/_2$stündigem Stehen ist das Ozon absorbiert. Das Gefäss wird entleert und nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit 0·1 norm. Natriumthiosulfatlösung titriert.

Die beiden Methoden der Ozonbestimmung führen zu denselben Ergebnissen. Die zuerst beschriebene ist wohl zuverlässiger.

Ergebnisse.

Bevor im folgenden die Versuchsergebnisse mitgeteilt werden, sei die Erklärung, die BODENSTEIN und SCHUMACHER den PADELTschen Messungen gaben, kurz angedeutet.

Sie nehmen an, dass die Reaktion zwischen Chlor und Ozon eine Kettenreaktion ist, die aus folgenden Einzelreaktionen besteht:

$$Cl_2 + O_3 = ClO + ClO_2 \quad (1)$$
$$ClO_2 + O_3 = ClO_3 + O_2 \quad (2)$$
$$ClO_3 + O_3 = ClO_2 + 2\,O_2 \quad (3)$$
$$ClO_3 + ClO_3 = Cl_2 + 3\,O_2 \quad (4)$$
$$ClO + ClO = Cl_2 + O_2. \quad (5)$$

Eine sechste mögliche Reaktion

$$ClO + O_3 = Cl + 2\,O_2 \quad (6)$$

glauben sie vernachlässigen zu können, weil diese, wie aus anderen Arbeiten hervorgeht[1]), eine grosse Aktivierungswärme besitzt und in dem untersuchten Temperaturbereich nicht stattfindet. Auch die Reaktion (5) ist für die Berechnung der Kette nicht erforderlich und nur deswegen aufgeführt, weil sie die Beseitigung des ClO erklärt. Die Induktionsperiode wird als diejenige Zeit gekennzeichnet, in der die Konzentration des für den Ozonzerfall massgebenden Zwischenproduktes ClO_3 den dem stationären Zustand entsprechenden Wert erreicht.

Wenn man dieses Schema in der üblichen Weise durchrechnet, erhält man für den stationären Zustand eine Geschwindigkeitsgleichung, die mit der von PADELT empirisch gefundenen übereinstimmt:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k \cdot [Cl_2]^{1/2} \cdot [O_3]^{3/2}.$$

---

[1]) H.-J. SCHUMACHER und C. WAGNER, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 199. 1929.

Aus der integrierten Form ergibt sich für k:

$$k = \frac{2}{(t_2 - t_1) \cdot [Cl_2]^{1/2}} \cdot \left(\frac{1}{[O_3]_{II}^{1/2}} - \frac{1}{[O_3]_I^{1/2}} \right)^{1)}.$$

Im Induktionsstadium steigen die k-Werte, um nach dessen Ablauf bis zum Versuchsende konstant zu bleiben.

Die angegebene Formel wurde auch zur Berechnung der Versuche der vorliegenden Arbeit benutzt, die bei 35°, 50° und 60° ausgeführt wurden. Sie waren bis auf etwa 10 % reproduzierbar. Die Chlordrucke wurden im Verhältnis 1 : 25, die Ozondrucke im Verhältnis 1 : 16 bei 35° und 1 : 5 bei 50° variiert.

In den folgenden Tabellen, in denen einige Messergebnisse als Beispiele angegeben sind, bedeutet T die Temperatur in Celsiusgraden, t die Zeit in Minuten, Cl_2 den Teildruck des Chlors, O_3 den des Ozons und O_2 den des Sauerstoffs. Alle Drucke sind in Millimeter Quecksilber bei der jeweiligen Versuchstemperatur ausgedrückt. Die letzte Reihe bringt die Reaktionskonstanten, die nach der oben angeführten Gleichung berechnet sind.

Ganz allgemein lässt sich aus diesen Versuchsergebnissen erkennen, dass die Formel den Reaktionsverlauf nicht zufriedenstellend zu beschreiben vermag.

Am besten werden noch die 35°-Versuche erfasst. Sie beginnen mit einer verhältnismässig langen Induktionsperiode, die durch ein Ansteigen der k-Werte gekennzeichnet ist. Nach ihrem Ablauf sind letztere konstant, was nach etwa 15 % Umsatz eintritt, um nach etwa 70 % Umsatz abzusinken. Letzteres ist besonders deutlich bei den Versuchen mit sehr hohen Ozonanfangsdrucken (75)[2]). Bei ihnen ist auch die Induktionsperiode kürzer.

Ferner zeigt sich, dass die Konstanten noch chlorabhängig sind; sie sinken mit wachsendem Chlordruck. Dies heisst aber, dass die Chlorpotenz durch $[Cl_2]^{1/2}$ nicht richtig wiedergegeben wird. Sie ist für den hier untersuchten Fall kleiner.

Der Absolutwert der Reaktionsgeschwindigkeit während des Hauptteils ist in diesen Versuchen um 125 % grösser als in denen der Padeltschen Arbeit.

[1]) Bei der Berechnung von k ist in der zitierten Arbeit ein Rechenfehler unterlaufen. Die in die Gleichung eingesetzten Chlorwerte sind um den Umrechnungsfaktor Hg in $H_2SO_4 = 7{\cdot}52$ zu gross. Die Konstanten müssen also mit seiner Quadratwurzel $= 2{\cdot}74$ multipliziert werden. [2]) Die eingeklammerten Zahlen verweisen auf die Versuchstabellen.

Versuch 84. $T = 35°$. $Cl_2 = 95{\cdot}8$. $O_3 = 96{\cdot}6$. $O_2 = 18{\cdot}0$.

t	O_3	$k \cdot 10^5$
0	96·6	—
68	91·0	0·93
111	85·2	1·66
152	77·6	2·59
202	68·8	2·90
277	58·0	2·92
337	51·0	2·96
412	43·8	3·00
489	37·8	3·01
597	31·8	2·78
1391	14·8	2·13
1551	13·4	1·70
∞	0·0	—

Versuch 87. $T = 35°$. $Cl_2 = 389{\cdot}9$. $O_3 = 105{\cdot}2$. $O_2 = 4{\cdot}3$.

t	O_3	$k \cdot 10^5$
0	105·2	—
47	100·8	0·45
75	94·4	1·19
97	86·6	2·12
145	74·0	1·84
194	64·0	1·82
244	54·4	2·15
297	46·6	2·08
375	38·4	1·94
493	29·8	1·87
1238	16·2	0·89
∞	0·0	—

Versuch 88. $T = 35°$. $Cl_2 = 21{\cdot}3$. $O_3 = 109{\cdot}6$. $O_2 = 2{\cdot}0$.

t	O_3	$k \cdot 10^5$
0	109·6	—
74	103·4	1·65
137	95·0	2·96
198	87·0	3·27
273	77·2	3·81
357	69·2	3·30
456	60·4	3·72
1263	25·6	3·70
1461	22·2	3·20
∞	0·0	—

Versuch 75. $T = 35°$. $Cl_2 = 23{\cdot}9$. $O_3 = 435{\cdot}6$. $O_2 = 8{\cdot}8$.

t	O_3	$k \cdot 10^5$	t	O_3	$k \cdot 10^5$
0	435·6	—	157·8	274·2	3·49
10·0	425·2	2·41	173·3	262·8	3·06
19·2	414·0	2·89	224·1	232·0	3·19
26·3	405·0	3·11	245·2	220·6	3·26
33·5	394·8	3·64	266·5	209·8	3·28
42·3	384·4	3·12	304·0	193·4	3·13
50·2	374·6	3·47	337·3	180·8	3·02
58·4	365·6	3·14	371·5	169·0	3·05
67·7	354·8	3·48	404·2	159·2	2·93
78·4	343·0	3·48	443·2	148·8	2·85
88·6	333·8	2·93	564·0	121·2	3·00
98·1	323·4	3·79	633·9	108·8	2·95
108·5	314·2	3·15	717·2	97·4	2·65
119·8	303·6	3·55	1457	46·6	2·50
131·8	294·4	3·03	∞	0·0	—
144·1	283·8	3·59			

Versuch 97.

$T = 35°$. $Cl_2 = 20{\cdot}7$.

$O_3 = 102{\cdot}0$. $O_2 = 1{\cdot}5$.

t	O_3	$k \cdot 10^5$
0	102·0	—
60	95·4	2·49
109	88·4	3·86
180	78·8	3·72
Der Versuch wurde durch Abkühlung auf 0° 821 Minuten unterbrochen.		
0	74·4	—
64	68·4	3·43
144	61·4	3·68
235	54·0	4·11
359	46·4	3·79
491	39·8	3·90
554	36·6	4·74
1462	18·2	3·35
∞	0·0	—

Versuch 22.

$T = 35°$. $Cl_2 = 99{\cdot}8$.

$O_3 = 201{\cdot}8$. $O_2 = 4{\cdot}0$.

t	O_3	$k \cdot 10^5$
0	201·8	—
14·7	195·2	1·61
26·7	187·4	2·45
38·0	179·8	2·71
49·7	172·8	2·55
62·6	165·4	2·62
79·4	155·8	2·80
95·9	147·4	2·74
119·3	136·6	2·73
135·3	130·0	2·69
159·9	120·4	2·78
183·0	112·4	2·77
206·5	105·2	2·71
237·2	96·6	2·74
268·5	88·0	3·14
301·5	81·6	2·55
346·0	73·6	2·61
401·5	64·8	2·74
1228	22·8	2·07
∞	0·0	—

Diese Abweichungen erscheinen noch deutlicher bei den bei 50° ausgeführten Messungen. Die Induktionsperiode ist hier kürzer als bei 35° und auch erheblich kleiner als bei den PADELTschen Versuchen. Meist ist sie schon nach der zweiten Ablesung, nach durchschnittlich 9 % Umsatz, beendet, bei hohen Ozonanfangsdrucken noch eher. Die dann einsetzende Konstanz der k-Werte dauert nicht so lange an wie bei der niederen Temperatur, und der Abfall im letzten Teil des Versuchs ist recht beträchtlich. Er beginnt, nachdem etwa 60 % des Ozons zersetzt sind, und geht in einzelnen Fällen bis zum zehnten Teil des erreichten Höchstwertes herunter. Der Fehler in der Chlorpotenz zeigt sich auch hier. Graphisch wurde als Mittel aus 36 Versuchen ein Wert etwas unterhalb von $[Cl_2]^{1/3}$ ermittelt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier während des Hauptteils um etwa 30 % grösser als bei PADELT.

Versuch 15. $T = 50°$. $Cl_2 = 105{\cdot}9$. $O_3 = 97{\cdot}4$. $O_2 = 92{\cdot}7$.

t	O_3	$k \cdot 10^4$
0	97·4	—
9·5	89·6	0·88
18·9	81·8	1·03
30·4	73·6	1·01
42·4	66·2	1·02
57·4	58·4	1·04
76·7	50·4	1·01
101·7	42·6	0·96
144·8	33·2	0·92
219·0	24·8	0·71
276	21·2	0·56
401	16·6	0·44
∞	0·0	—

Versuch 70. $T = 50°$. $Cl_2 = 109{\cdot}9$. $O_3 = 116{\cdot}2$. $O_2 = 4{\cdot}7$.

t	O_3	$k \cdot 10^4$
0	116·2	—
9·4	108·2	0·68
16·5	100·4	0·98
24·2	92·6	1·02
32·3	85·4	1·01
41·6	78·2	1·01
53·1	70·2	1·05
66·4	62·4	1·03
80·2	55·8	1·01
100·7	48·6	0·88
130·5	40·0	0·94
175·7	31·8	0·81
269·0	23·0	0·64
∞	0·0	—

Versuch 44. $T = 50°$. $Cl_2 = 20{\cdot}4$. $O_3 = 104{\cdot}2$. $O_2 = 6{\cdot}7$.

t	O_3	$k \cdot 10^4$
0	104·2	—
14·0	96·4	1·23
28·5	88·6	1·31
44·7	80·4	1·45
59·2	73·8	1·50
79·4	66·0	1·47
107·8	57·4	1·39
138·8	50·0	1·34
192·0	39·8	1·42
∞	0·0	—

Versuch 21. $T = 50°$. $Cl_2 = 424{\cdot}2$. $O_3 = 65{\cdot}6$. $O_2 = 5{\cdot}5$.

t	O_3	$k \cdot 10^5$
0	65·6	—
11·5	58·8	5·83
22·8	51·6	7·56
35·7	44·4	8·21
53·7	37·4	7·23
83·1	28·6	7·76
155·8	19·4	5·34
378	14·6	1·52
∞	0·0	—

Versuch 69. $T = 50°$. $Cl_2 = 23{\cdot}6$. $O_3 = 101{\cdot}8$. $O_2 = 11{\cdot}6$.

t	O_3	$k \cdot 10^4$
0	101·8	—
20·0	95·0	0·72
40·0	88·2	0·80
57·8	80·4	1·16
74·0	73·8	1·25
115·5	58·4	1·44
142·0	51·6	1·29
175·0	44·6	1·31
222·0	36·8	1·32
308·0	27·8	1·19
∞	0·0	—

Mit Schwefelsäuremanometer und Fetthahn.

Versuch 71. $T = 50°$. $Cl_2 = 110{\cdot}3$. $O_3 = 114{\cdot}4$. $O_2 = 6{\cdot}2$.

t	O_3	$k \cdot 10^4$
0	114·4	—
11·5	107·6	0·48
20·8	100·6	0·68
28·1	93·4	0·99
36·2	85·8	1·06
45·0	79·0	0·97
55·6	72·2	0·93
67·2	64·8	1·07
81·1	57·4	1·07
99·7	50·2	0·93
122·7	43·4	0·89
186·0	31·6	0·79
∞	0·0	—

Versuch 76. $T = 50°$. $Cl_2 = 27{\cdot}4$. $O_3 = 207{\cdot}0$. $O_2 = 10{\cdot}0$.

t	O_3	$k \cdot 10^4$
0	207·0	—
4·9	198·6	1·14
12·3	184·8	1·34
17·0	176·4	1·41
22·9	167·8	1·24
29·0	157·4	1·57
35·7	148·4	1·36
42·4	139·8	1·41
48·8	132·4	1·40
57·3	123·2	1·43
66·7	114·4	1·38
75·7	106·8	1·39
85·8	99·2	1·36
99·0	90·4	1·39
113·4	82·4	1·33
128·5	75·0	1·34
150·9	66·4	1·23
169·5	60·6	1·19
213·2	49·8	1·15
260·3	41·8	1·06
335·5	33·6	0·90
∞	0·0	—

Versuch 77. $T = 50°$. $Cl_2 = 28{\cdot}7$. $O_3 = 252{\cdot}4$. $O_2 = 362{\cdot}6$.

t	O_3	$k \cdot 10^4$
0	252·4	—
5·7	240·4	1·02
10·8	229·2	1·14
15·5	219·0	1·21
21·7	206·2	1·25
26·3	198·0	1·16
31·5	188·8	1·23
37·2	178·6	1·34
42·7	170·2	1·24
48·9	161·6	1·21
55·3	153·6	1·18
63·7	143·2	1·28
72·4	134·0	1·21
82·0	124·4	1·27
93·6	115·2	1·13
106·0	104·8	1·36
122·2	96·0	1·01
140·0	85·6	1·26
192·1	66·0	1·08
231·9	56·0	0·99
280·2	47·6	0·87
330·8	40·6	0·89
∞	0·0	—

Versuch 63. $T = 50°$. $Cl_2 = 100{\cdot}2$. $O_3 = 85{\cdot}6$ (titr.). $O_2 = 10{\cdot}3$.

t	O_3	$k \cdot 10^4$
0	85·6	—
15·5	77·6	0·70
27·2	70·0	1·03
40·3	62·4	1·08
55·3	55·0	1·09
73·1	48·2	1·03
95·3	41·0	1·10
125·5	34·4	0·95
192·9	24·2	0·97
268·1	19·2	0·66

Quarzgefäss.

Versuch 28. $T = 50°$. $Cl_2 = 40{\cdot}0$. $O_3 = 31{\cdot}4$. $O_2 = 2{\cdot}3$.

t	O_3	$k \cdot 10^4$
0	31·4	—
26	29·3	0·78
52	26·8	1·01
99	23·0	1·03
139	20·3	1·05
202	16·9	1·11
286	13·6	1·04
339	12·3	0·87
1213	5·5	0·53
∞	0·0	—

In Bromnaphthalin gemessen und auf Quecksilber umgerechnet.

Versuch 37. $T = 50°$. $Cl_2 = 23{\cdot}0$. $O_3 = 110{\cdot}4$. $O_2 = 2{\cdot}7$.

t	O_3	$k \cdot 10^4$		O_3	$k \cdot 10^4$
0	110·4	—	119·5	56·0	1·43
12·3	104·0	0·98	150·0	48·0	1·46
27·0	95·0	1·28	222·0	35·8	1·36
42·5	86·4	1·34	304	27·0	1·26
58·0	78·8	1·37	476	17·8	1·08
75·5	71·0	1·43	∞	0·0	—
95·5	63·6	1·40			

Reaktionsgefäss 2.

Versuch 80. $T = 50°$. $Cl_2 = 26{\cdot}4$. $O_3 = 205{\cdot}6$. $O_2 = 9{\cdot}9$.

t	O_3	$k \cdot 10^4$	t	O_3	$k \cdot 10^4$
0	205·6	—	0	139·8	—
4·6	197·0	1·28	6·9	131·8	1·43
8·9	189·2	1·31	15·4	123·4	1·34
13·6	181·0	1·35	26·5	112·2	1·54
20·0	169·8	1·47	36·1	104·4	1·40
25·3	161·8	1·38	46·8	96·8	1·35
30·7	154·0	1·41	59·6	88·8	1·37
			74·0	80·8	1·38
Der Versuch wurde durch Abkühlung			94·5	72·0	1·27
auf 20° $2^1/_2$ Stunden unterbrochen.			118·7	63·4	1·24
			153·8	54·0	1·17
			∞	0·0	—

In der Annahme, dass die Unstimmigkeiten mit steigender Temperatur noch stärker hervortreten, wurden einige Versuche bei 60° ausgeführt. Bei kleinen Chlordrucken (etwa 10 mm) ist der Reaktionsverlauf den 50°-Versuchen ähnlich; bei Drucken über 30 mm ist die Erwartung bestätigt. Das Induktionsstadium ist nur noch angedeutet. Schon mit der zweiten Ablesung ist der Höchstwert erreicht, der sich aber nur kurze Zeit hält. Das Absinken beginnt schon, nachdem erst rund 50 % des Ozons zersetzt sind.

Versuch 93. $T = 60°$. $Cl_2 = 11{\cdot}9$. $O_3 = 98{\cdot}6$. $O_2 = 4{\cdot}5$.

t	O_3	$k \cdot 10^4$
0	98·6	—
9·7	91·2	2·39
18·3	84·0	2·97
27·6	76·2	3·43
38·9	68·4	3·23
52·6	60·2	3·39
68·5	52·4	3·36
88·7	44·6	3·33
117·5	36·4	3·24
152·0	29·2	3·24
213	22·2	2·58
315	15·0	2·62
462	11·4	1·50
∞	0·0	—

Versuch 96. $T = 60°$. $Cl_2 = 97{\cdot}1$. $O_3 = 99{\cdot}2$. $O_2 = 5{\cdot}3$.

t	O_3	$k \cdot 10^4$
0	99·2	—
3·2	93·2	2·03
6·6	85·6	2·69
11·4	77·4	2·38
15·7	70·4	2·60
21·6	62·6	2·48
28·4	55·6	2·30
42·8	44·6	2·20
57·5	37·6	1·85
95·0	27·0	1·59
151	20·4	1·05
409	15·4	0·26
∞	0·0	—

Versuch 94. $T = 60°$. $Cl_2 = 31{\cdot}3$. $O_3 = 70{\cdot}4$. $O_2 = 5{\cdot}2$.

t	O_3	$k \cdot 10^4$	t	O_3	$k \cdot 10^4$
0	70·4	—	82·0	31·0	2·27
12·2	61·0	2·58	158	19·6	2·18
22·9	54·2	2·61	239	14·0	1·83
33·8	48·2	2·69	370	11·2	0·90
51·3	39·0	3·29	∞	0·0	—

Diese Ergebnisse weichen also von den von PADELT gefundenen ziemlich erheblich ab. In Übereinstimmung mit ihm wurde jedoch gefunden, dass der Reaktionsverlauf durch Veränderung der Oberfläche des Reaktionsgefässes nach Art und Grösse nicht beeinflusst wird (37, 63) und dass auch ein Zusatz von Sauerstoff keinen Einfluss hat (77). Der Sauerstoffdruck betrug bei einzelnen Versuchen bis zum Dreifachen des Ozonanfangsdruckes. Trotzdem ist der Mittelwert der Konstanten derselbe wie bei den mit konzentriertem Ozon ausgeführten Messungen.

Versuchstabelle 97 bringt einen Versuch bei 35°, der nach Ablauf der Induktionsperiode durch Abkühlen auf 0° für etwa 13 Stunden unterbrochen wurde. In dieser Zeit ist eine geringe Druckzunahme zu verzeichnen. Nach Wiederanwärmen auf Versuchstemperatur zeigt die aus der ersten Ablesung berechnete Konstante einen etwas zu kleinen Wert. Dieses Ergebnis stimmt mit den PADELTschen Beobachtungen überein. Die folgenden Konstanten wachsen dann wieder zu den vor der Abkühlung gemessenen Werten an. Bei 50°-Versuchen, die für kürzere Zeit (150 Minuten) auf 15° und 20° abgekühlt waren und somit genaue Wiederholungen der älteren Abkühlungsversuche darstellen, war Entsprechendes nicht festzustellen (80).

Im Anschluss daran wurden einige Versuche ausgeführt, die einen spektroskopischen Nachweis eines Zwischenproduktes ermöglichen sollten.

Als Reaktionsgefäss diente ein 19 cm langes zylindrisches Glasgefäss mit plangeschmolzenen Wänden. Es befand sich in einem Thermostaten, der an zwei gegenüberliegenden Seiten Glasfenster trug. Als Lichtquelle diente eine Wolfram-Punktlichtlampe, deren Licht nach Passieren des Reaktionsgefässes mit einer Linse gesammelt und auf den Spalt eines Spektralapparats konzentriert wurde.

Die Reaktion wurde in der beschriebenen Weise eingeleitet und gleich nach Beginn sowie zu jeder folgenden Ablesung eine Aufnahme gemacht (Belichtungszeit $^1/_2$ bis 1 Minute). Es gelang aber nicht, irgendwelche Zwischenprodukte nachzuweisen. Die Versuche wurden dann in einem längeren Rohr (64 cm) wiederholt; die Aufnahmen zeigten jedoch auch hier nur die Absorptionsbanden des Ozons.

Ein besonderes Anreicherungsverfahren brachte ebenfalls keinen Erfolg. Hierzu war in die Kapillarleitung zwischen Reaktionsgefäss und T-Stück ein U-Rohr eingesetzt. Die Reaktion wurde nach kurzer Dauer unterbrochen und der Inhalt des Reaktionsgefässes langsam

abgepumpt, wobei sich das U-Rohr in einem Kältebad von $-110°$ befand. Der Sauerstoff und der grösste Teil des noch nicht umgesetzten Ozons wurden dadurch entfernt, während die Restgase sich kondensierten. Durch langsames Steigern der Temperatur konnte auch noch ein grosser Teil des Chlors verflüchtigt werden. In zwei Fällen waren in dem Kondensat einige braune Tröpfchen zu sehen. Eine Identifizierung war wegen des immer noch sehr grossen Chlorüberschusses jedoch nicht möglich. Auch durch die spektroskopische Aufnahme nach dem Verdampfen gelang der Nachweis nicht.

Dieses negative Ergebnis ist an sich nicht erstaunlich. Von den vermutlich auftretenden Zwischenprodukten wäre das Chlordioxyd sicher an seinen charakteristischen und starken Absorptionsbanden am leichtesten zu erkennen gewesen. Nun verläuft aber gerade, wie Bodenstein und Schumacher dargelegt haben, die Reaktion (2) des angeführten Schemas, nach der das Chlordioxyd verschwindet, sehr schnell, so dass es ganz verständlich ist, dass seine Gleichgewichtskonzentration unterhalb der spektroskopischen Nachweisbarkeitsgrenze liegt.

Über die Spektren der übrigen Chloroxyde (Cl_2O kommt wahrscheinlich nicht in Frage) ist wenig bekannt. Von Finkelnburg und Schumacher war einmal Chlorhexoxyd photographiert worden (unveröffentlichte Versuche). Die Platten zeigten ausser den Banden des ClO_2, das beim Cl_2O_6-Zerfall stets auftritt, nur einige diffuse Absorptionsstellen in der Nähe der ClO_2-Absorption. Es ist also durchaus verständlich, dass etwa vorhandene kleine Mengen Cl_2O_6 bzw. ClO_3 besonders bei dem grossen Chlorüberschuss sich nicht auffinden liessen.

Um die Frage nach dem Grund des Unterschieds zwischen den von Padelt gemessenen und den hier mitgeteilten Ergebnissen zu klären, wurde eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, die denen der älteren Arbeit angeglichen waren. Zu dem Zweck war in die Kapillarleitung zwischen Reaktionsgefäss und T-Stück an Stelle des U-Rohres ein Fetthahn und ein kurzes Schwefelsäuremanometer eingebaut worden. Der erste hiernach ausgeführte Versuch (69) zeigte eine kleine Beeinflussung; die Reaktionsgeschwindigkeit war etwas geringer als in den entsprechenden vorhergehenden Versuchen (z. B. 44). Die Abweichung entsprach allerdings längst nicht dem oben angegebenen Unterschied. Sie erstreckte sich auch nur auf die ersten Ablesungen. Während dieser Zeit färbte sich das Hahnfett etwas dunkler. Der

zweite Versuch (70) verlief wieder normal. Hierauf wurde der Hahn gereinigt und frisch gefettet. Das hatte zur Folge, dass der nächste Versuch (71) wieder die Beeinflussung des ersten zeigte.

Diese Tatsachen lassen erkennen, dass die Anwesenheit von Fett von Einfluss auf den Reaktionsverlauf ist. Zu berücksichtigen ist, dass die hier angestellten Versuche keine genauen Reproduktionen der älteren sind; denn in letzteren war die gefettete Fläche, die mit dem Reaktionsgemisch in Berührung kam, sicher grösser als hier; auch ist die Art und Zusammensetzung des Hahnfettes nicht definiert. Das Ergebnis kann also nur qualitativ gewertet werden. Immerhin ist es hierdurch wahrscheinlich gemacht, dass die Reaktionsgase der Padeltschen Versuche immer geringe Mengen einer Verunreinigung enthielten, besonders da mit grosser Bestimmtheit anzunehmen ist, dass das Ozon bereits bei seiner Darstellung mit einer Verunreinigung behaftet war.

Diese Vermutung ist schon von Bodenstein und Schumacher ausgesprochen worden. Sie wurde gestützt durch die schlechte Reproduzierbarkeit der Induktionsperiode und die grosse Eigenzersetzlichkeit des Ozons, die bei höheren Konzentrationen häufig heftige Explosionen verursachte.

Diese Annahme gestattet es nun, die Unstimmigkeiten der beiden Arbeiten verständlich zu machen.

Es war schon weiter oben mitgeteilt worden, dass die angegebene Reaktionsfolge die Reaktion (5) nur enthielt, um ein Verschwinden des *ClO* zu erklären. Sie ist für die Berechnung der Kette ohne Interesse. Deshalb waren auch über ihre Geschwindigkeit keine bestimmten Aussagen gemacht, sondern es war nur angenommen, dass sie hinreichend schnell verläuft, um das gebildete *ClO* wegzuschaffen.

Nun ist es jedoch möglich, ja wahrscheinlich, dass die Reaktion (5) eine Aktivierungswärme besitzt. Das würde zur Folge haben, dass das *ClO* im Gleichgewicht in grösserer Konzentration vorhanden ist.

Bei Anwesenheit einer Verunreinigung ist es aber denkbar, dass noch andere Reaktionsmöglichkeiten für das Verschwinden des *ClO* gegeben sind, indem entweder die Reaktion $ClO + ClO = Cl_2 + O_2$ zu der erforderlichen Geschwindigkeit beschleunigt wird oder das *ClO* durch Reaktion mit der Verunreinigung unmittelbar umgesetzt wird.

Diese Verhältnisse scheinen für die Padeltschen Versuche zuzutreffen.

Bei Verwendung einer nur aus Glas und Quarz bestehenden Apparatur ist dieser Reaktionsgang für das *ClO* nicht möglich. Daher wird die Umsetzung möglicherweise einen ganz anderen Weg nehmen als die direkte Reaktion (5), etwa wie ihn Reaktion (6) des Schemas andeutet oder aber auch anders. Hierdurch können wiederum unbeständige Zwischenprodukte entstehen, die zu neuen Folgereaktionen Anlass geben. Sie würden zu einer Umgestaltung des Reaktionsverlaufs führen, ohne ihn jedoch grundsätzlich verändern zu müssen, da ja die massgebenden Anfangsreaktionen und möglicherweise auch das die Kette bildende Zwischenprodukt von der *ClO*-beseitigenden Reaktion nicht berührt werden.

Diese Verhältnisse gelten offenbar für die vorliegenden Versuche.

Zusammenfassend kann also kurz folgendes gesagt werden:

Die hier untersuchte Reaktion weicht von der von Padelt gemessenen in einigen Punkten ab. Die Chlorpotenz, die dort $[Cl_2]^{1/2}$ war, liegt hier niedriger (etwa $[Cl_2]^{1/3}$); ferner zeigen die nach $[O_3]^{3/2}$ berechneten Konstanten einen Abfall gegen Ende der Reaktion. Die Induktionsperiode ist ebenfalls etwas geringer als bei Padelt. Diese Unterschiede, die zunächst recht gross erscheinen, werden den Reaktionen des *ClO* zugeschrieben und auf folgende Weise erklärt. Bei den Padeltschen Versuchen war, wie sich zeigen lässt, stets eine Verunreinigung zugegen. Diese Verunreinigung brachte das bei der Reaktion gebildete *ClO* zum Verschwinden. Hierdurch nahm die Reaktion den durch den von Bodenstein und Schumacher angegebenen Mechanismus dargestellten einfachen Verlauf. In dem hier untersuchten Fall kann das *ClO* zunächst nur nach der Reaktion $ClO + ClO = Cl_2 + O_2$ verschwinden, für die eine Aktivierungswärme angenommen wird. Dies bedingt aber eine beträchtliche stationäre Konzentration des *ClO*. Es wird nun behauptet, dass das *ClO* mit O_3[1]) oder einem der Zwischenprodukte weiterreagiert. Hierdurch nimmt die Reaktion den hier gemessenen Verlauf.

Die Ermittlung der fraglichen Gleichung und die Aufstellung eines passenden Reaktionsschemas sind indessen trotz ausgiebiger Bemühungen noch nicht gelungen.

---

[1]) Falls *ClO* mit O_3 reagiert, ist anzunehmen, dass die Quantenausbeute des durch Chlor sensibilisierten Ozonzerfalls nicht exakt 2 ist (H.-J. Schumacher und C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) 5, 199. 1929). Dies soll nunmehr geprüft werden.

Zusammenfassung.

1. Die thermische Reaktion zwischen Chlor und Ozon wird zwischen 35° und 60° eingehend untersucht.

2. Die Resultate dieser Untersuchung, die mit reinsten Gasen und in einer Apparatur, die jede Möglichkeit einer Verunreinigung ausschliesst, ausgeführt wurde, weichen von den Resultaten der früher von E. Padelt ausgeführten Arbeit in einigen Punkten ab. Die Padeltsche Reaktion verlief nach der Gleichung

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k \cdot [Cl_2]^{1/2} \cdot [O_3]^{3/2},$$

während in dieser Arbeit eine Reaktion gefunden wurde, die etwas schwächer chlorabhängig ist. Auch zeigen die nach $[O_3]^{3/2}$ berechneten Konstanten einen Abfall gegen Ende der Reaktion.

3. Für den Unterschied wird das während der Reaktion gebildete ClO verantwortlich gemacht.

4. Bei den Padeltschen Versuchen verschwindet das ClO schnell mit einer Verunreinigung, ohne zu Seitenketten Anlass zu geben. Auf diese Weise erhält man die durch das von Bodenstein und Schumacher angegebene Schema dargestellte einfache Reaktion. In der hier untersuchten Reaktion ist das ClO in grösserer Konzentration vorhanden — für die Reaktion $ClO + ClO = Cl_2 + O_2$ wird eine Aktivierungswärme angenommen — und gibt so zu Nebenreaktionen Anlass. Hierdurch werden Reaktionsmechanismus und Reaktionsverlauf modifiziert.

Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein bin ich für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für seine ständige Unterstützung und Förderung zu grösstem Dank verpflichtet. Desgleichen möchte ich Herrn Dr. H.-J. Schumacher meinen Dank für sein stetes Interesse aussprechen.

Lebenslauf.

Ich bin am 9. Dezember 1906 in Berlin als Sohn des Kaufmanns Emil Hamann geboren. Vom Herbst 1914 ab besuchte ich das Paulsen-Realgymnasium zu Berlin-Steglitz, das ich im Herbst 1925 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich studierte an der Universität Berlin Chemie und arbeitete in den Laboratorien der Professoren Marckwald, Mannich und Bodenstein, bei denen ich auch die Verbandsprüfungen ablegte. Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Professor Dr. M. Bodenstein im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin in der Zeit von Oktober 1929 bis November 1931 angefertigt.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.